

明 細 書

脂肪族ポリエステル樹脂組成物及びこれを成形してなるシート、フィルム 又は成型品

技術分野

[0001] 本発明は可塑剤を含んでなる脂肪族ポリエステル樹脂組成物及びこれを成形してなるシート、フィルム又は成型品に関する。

背景技術

[0002] 近年の人体や自然環境への問題意識の高まりから環境への負荷を軽減した生分解性プラスチックが注目を集めている。生分解性プラスチックとして注目を集めているものとしては脂肪族ポリエステルが挙げられる。脂肪族ポリエステルであるポリ乳酸はそれ自体では堅く脆い樹脂であるが、可塑剤を添加することにより柔軟性を付与することができる。近年、ポリ乳酸の応用開発が盛んに行われており、ポリ乳酸に使用できる環境低負荷な新規可塑剤も種々提案されている。

[0003] ポリ乳酸の透明性を維持したまま柔軟性を付与する可塑剤として、トリエチレングリコールジアセテート、グリセリントリアセテート、グリセリントリプロピオネート、アセチルクエン酸トリプチルなどが知られている(例えば、特許文献1参照)が、何れも、ポリ乳酸との相溶性が充分ではなく、実際に種々の用途への応用を試みた場合、可塑剤の添加量を増やすと満足な柔軟性を得る前に、可塑剤の樹脂からの激しいブリードアウトが見られ、実用には適さない。

[0004] ブリードしない可塑剤として、グリセリンジアセトモノ脂肪酸エステル及びポリグリセリンモノ脂肪酸エステルを添加することにより柔軟な脂肪族ポリエステルの延伸フィルムを製造する方法が知られている(例えば、特許文献2参照)が、この技術の組成物を用い包装材料への応用を試みた場合、充分な柔軟性、透明性は得られるものの、パラフィン系溶剤による溶出性テストにおいて可塑剤の溶出量が多いという問題があり、油性食品と接するような使用条件においては、更なる対応が望まれる。

本発明者らは先にグリセリンジアセトモノ脂肪酸エステルとポリグリセリン酢酸エステルを可塑剤として用いることを提案している(例えば、特許文献3参照)が、かかる組

成物においても可塑剤の食品への移行の問題は完全とはいえない。

特許文献1:特開平11-323113

特許文献2:特開2000-302956

特許文献3:特開2003-73532

発明の開示

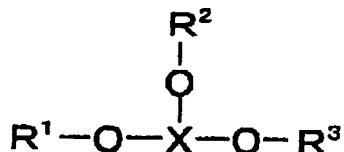
[0005] 本発明は上記のような従来の欠点に鑑み、柔軟で透明性が高くブリードアウトが少なく、パラフィン系溶剤に対する耐抽出性の高い可塑剤を含む熱可塑性樹脂組成物、特に脂肪族ポリエステル樹脂組成物及びこれを成形してなるシート、フィルム又は成型品を提供することを目的としている。

[0006] 上記目的を達成するために本発明は以下の構成をとる。

1. 脂肪族ポリエステル100質量部に対し、可塑剤として下記式(1)で表される化合物(A)を1.0質量部-100質量部含むことを特徴とする脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

[0007] [化2]

式 (1)



[0008] 式中、Xは3価の多価アルコール骨格であり、R¹、R²、R³は炭素数2-18のアシル基または水素原子より選択され、R¹、R²、R³の炭素数の合計が10以上22以下であり、平均アシル化率が50-90%のエステル。

[0009] 2. 式(1)のR¹、R²、R³が炭素数8-18のアシル基を1つ以上含むことを特徴とする前記1に記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

[0010] 3. 脂肪族ポリエステル樹脂が乳酸系ポリエステルであることを特徴とする前記1又は2に記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

[0011] 4. 前記1-3のいずれかに記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物を成形してなるシート、フィルム又は成型品。

[0012] 本発明にあっては以下に列挙する効果が得られる。

- (1) 可塑剤が可食性であり、食品包装材料として用いた場合にも、安全性が非常に高い。
- (2) 可塑剤の可塑化性能が優れており、柔軟な脂肪族ポリエステル樹脂組成物を得ることができる。
- (3) 透明性の阻害やブリードが少ない樹脂組成物を得ることができる。
- (4) 本発明の脂肪族ポリエステル樹脂組成物によるシート、フィルム又は成型品はパラフィン系の溶剤に対する耐溶剤性が高く、油性食品に対して使用した場合においても、食品への可塑剤の移行が少ない。

発明を実施するための最良の形態

[0013] 以下、発明を実施するための最良の形態により、本発明を詳細に説明する。

本発明に用いられる熱可塑性樹脂組成物は脂肪族ポリエステルに対し可塑剤として前記化合物(A)を添加してなる。

[0014] 本発明の脂肪族ポリエステルは特に限定ではなく、公知の脂肪族ヒドロキシカルボン酸又は脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸からなる重合体を使用することができる。使用される脂肪族ヒドロキシカルボン酸、脂肪族ジオール、脂肪族ジカルボン酸はいずれも複数の種類を用いた共重合体であってもかまわない。本発明における脂肪族ヒドロキシカルボン酸としては乳酸、グリコール酸、 ϵ -カプロラクトン、3-ヒドロキシブタン酸などが挙げられる。脂肪族ジオールとしてはエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコールなどが挙げられる。脂肪族ジカルボン酸としてはコハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、マレイン酸、フマル酸などが挙げられる。これらのうち分子中に乳酸単位を含むものが、樹脂の物性や生分解性を考慮すると好ましい。本発明の脂肪族ポリエステル中には30モル%以上の乳酸単位を含むものが好ましく、50モル%以上の乳酸単位を含むものが特に好ましい。本発明の脂肪族ポリエステルに用いられる乳酸はD体でもL体でも構わない。

[0015] 本発明に好ましく用いられる乳酸系ポリエステルは、ポリエチレンと同等の引張強度、ポリエチレンテレフタレートと同等の透明性を有する結晶性熱可塑性高分子であり

、医薬用の縫合糸などに用いられ、安全性は高く、また、燃焼した場合も燃焼カロリーがポリエチレン、ポリプロピレンなどの約1／3と小さく、焼却炉を痛めることが少なく、有害なガスの発生もない。

- [0016] 使用されるポリ乳酸樹脂はその重合度或いは品質を問わない。又、ポリ乳酸のホモポリマーのみならず、グリコール酸、 ϵ -カプロラクトン、トリメチレンカーボネート或いはポリエチレングリコールなどの共重合体を併用してもよい。又、ポリ乳酸樹脂の物性を損なわない範囲において、酢酸セルロース、ポリカプロラクトン、ポリブチレンサクシネート、ポリヒドロキシブチレートとバリレートとの共重合体、キチン、キトサン或いはでん粉など、他の生分解性高分子を配合しても構わない。
- [0017] 本発明品の性能を阻害しない範囲でリンゴ酸、酒石酸、クエン酸などの多価カルボン酸およびグリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどの多価アルコールを重合させても良い。また、鎖長延長剤としてイソシアネート化合物、エポキシ化合物、アジリジン化合物、オキサンゴリル化合物、アゾ化合物、多価金属化合物、多官能リン酸エステル、亜リン酸エステルなどを用いても良い。
- [0018] 本発明に用いられる可塑剤は上記式(1)で表される化合物(A)である。該化合物は3価の多価アルコールと炭素数2—18のカルボン酸由来のアシル基とのエステルである。本発明で使用できる3価の多価アルコールとしてはグリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオールなどが挙げられるが、原料の入手の容易さからグリセリンが好ましい。本発明で使用できる炭素数2—18のアシル基は特に限定はないが、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、カプロイル基、カプリロイル基、ラウリル基、ミリストル基、パルミチル基、ステアリル基、オレイル基などが挙げられる。
- [0019] 該化合物に含まれるアシル基の炭素数の合計は10以上22以下の範囲である。炭素数が10より少ない場合は、該化合物の沸点が低くなり、可塑剤としての使用が困難である。また、炭素数が22より多い場合は、柔軟性が悪かったり、樹脂からのブリードアウトが激しくなったりする。さらに、該化合物は式(1)のR¹、R²、R³中に含まれるアシル基の割合(モル比)を平均アシル化率としたときに、本発明においては、平均アシル化率が50—90%の範囲にあることが必要であり、55—90%であることが好ま

しい。平均アシル化率が90%より高い場合は、パラフィン系溶剤に対する耐溶剤性が低下し、50%より低い場合は、樹脂との相溶性が低下して、透明性や柔軟性が低下する。尚、平均アシル化率の求め方は実施例中に示す。

- [0020] 式(1)において、好ましいR¹、R²、R³の炭素数の組み合わせとしては、(R¹の炭素数、R²の炭素数、R³の炭素数)が(18、2、0)、(12、2、0)、(10、10、0)、(10、8、0)、(12、8、0)、(8、8、0)、(10、2、0)、(8、2、0)、(18、2、2)、(12、2、2)、(10、6、2)などの場合が挙げられる。R¹、R²、R³の組み合わせの順序は、特に制限はなく、何れの位置にR¹、R²、R³があっても構わない。該化合物は通常、これらの混合物であり、アシル基の炭素数の合計やアシル化率は混合物の平均値とする。
- [0021] 該化合物の製造方法は特に限定ではなく、公知の通常のエステルの製造方法にて、3価の多価アルコール1モルに対してアシル基が3モル未満になるよう調整することにより製造することができる。例えば、多価アルコールと多価アルコールトリアシルエステルとのエステル交換反応により製造できる。また、多価アルコールや多価アルコールモノアシルエステルに対し、アシル酸や無水アシル酸にてエステル化反応を行うことにより、製造することもできる。これらの反応で得られた混合物に対し、蒸留や再結晶を行い、アシル基の炭素数の合計を調整することもできる。
- [0022] 本発明において、可塑剤の樹脂に対する配合量は、樹脂100質量部に対して1.0—100質量部の範囲内であり、好ましくは1.0—60質量部の範囲である。かかる範囲を下回るときはその性能が不十分であり、上回るときは可塑剤のブリードが見られ、その性能が低下する。
- [0023] 本発明において、本発明の効果を損なわない範囲で他の可塑剤の1又は2以上を併用して用いることができる。また、必要に応じ安定剤、滑剤、酸化防止剤、スリップ剤、核剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、帯電防止剤、充填剤などが併用されることがあるが、これらの添加剤は本発明の可塑剤の効果を阻害しない範囲で併用することができる。
- [0024] 本発明の樹脂組成物は従来公知の方法により、シート、フィルム、成型品に加工して使用することができる。例えば、ストランドダイ、液添設備を備えた2軸押出機により脂肪酸ポリエステルと可塑剤、その他の添加剤を溶融混練し、ストランドをカットして

ペレットを成形する。得られたペレットを用いて、Tダイやインフレーションダイを備えた押出機や射出成形機などによりシート、フィルム、成型品をそれぞれ成形できる。また、成形したフィルムや成型品は熱処理により製品の機械物性、耐熱性、寸法安定性を向上させることができる。その場合、延伸処理をすることにより、透明性や光沢性を向上させることができる。

[0025] 以下に実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。

[製造例1]

水銀温度計、窒素導入管、攪拌棒を備えた3000ml 4ツロフラスコ中にグリセリン920g(10モル)、カプリル酸 1584g(11モル)、水酸化ナトリウム 2. 36g(0. 06モル)を加え、窒素を2. 0ml/minで流し、攪拌しながら、230°Cで6時間反応した。反応終了後、反応液を80°Cまで冷却した後、85%磷酸水溶液 2. 36g(0. 02モル)を加え、沈殿物を減圧濾過により除去した。得られた反応液2400gを蒸留装置に入れ、減圧度1Paにて減圧蒸留を行った。蒸留温度が130°Cから150°Cまでの留分のグリセリンモノカプリレート620gを得た。得られたグリセリンモノカプリレートを後述の方法で分析したところ、平均アシル化率は33%、アシル基の炭素数の合計は10. 0であった。

次に、水銀温度計、窒素導入管、還流管、攪拌棒を備えた500ml 4ツロフラスコ中に、上記で得られた平均アシル化率33%のグリセリンモノカプリレート218g(1. 0モル)を仕込み、窒素を0. 5ml/minで流し、攪拌しながら120°Cまで昇温した。ここに、無水酢酸66g(0. 65モル)を滴下して加えて、120°Cで1時間反応し、反応終了後、減圧下で水蒸気蒸留をして低沸点物を除去し、グリセリンモノカプリレート酢酸エステル(可塑剤1)を得た。この可塑剤1の平均アシル化率及びアシル基の炭素数の合計は表1に示す通りである。

[0026] [製造例2]

水銀温度計、窒素導入管、攪拌棒を備えた1000ml 4ツロフラスコ中にグリセリン276g(3. 0モル)、カプリン酸 713g(4. 1モル)、水酸化ナトリウム 1. 0g(0. 025モル)を加え、窒素を2. 0ml/minで流し、攪拌しながら、230°Cで6時間反応した

。反応終了後、反応液を80°Cまで冷却した後、85%磷酸水溶液 1. 0g(0. 0083モル)を加え、沈殿物を減圧濾過により除去した。得られた反応液900gを蒸留装置に入れ、減圧度1Paにて減圧蒸留を行った。蒸留温度が140°Cから230°Cまでの留分のグリセリンモノ・ジカブレート650gを得た。得られたグリセリンモノ・ジカブレートを後述の方法で分析したところ、平均アシル化率は62%、アシル基の炭素数の合計は18. 6であった。

次に、上記で得られた平均アシル化率62%のグリセリンモノ・ジカブレート382g(1. 0モル)と無水酢酸65g(0. 64モル)を用い製造例1と同様に反応しグリセリンモノ・ジカブレート酢酸エステル(可塑剤2)を得た。この可塑剤2の平均アシル化率及びアシル基の炭素数の合計は表1に示す通りである。

[0027] [製造例3]

水銀温度計、窒素導入管、還流管、攪拌棒を備えた1000ml 4ツロフラスコ中に精製ヤシ油638g(1. 0モル)、グリセリン92g(1. 0モル)、トリアセチン218g(1. 0モル)を仕込み、触媒として水酸化ナトリウム1. 0gを加えた。窒素を0. 5ml/minで流し、攪拌しながら250°Cまで昇温した。250°Cで2時間反応し、反応終了後、85%磷酸水溶液1. 0gで中和し沈殿物を減圧濾過により除去した。得られた反応液を蒸留装置に入れ、減圧度1Paにて減圧蒸留を行った。蒸留温度が180°Cから220°Cまでの留分のヤシ油グリセリン酢酸エステル(可塑剤3)を得た。この可塑剤3の平均アシル化率及びアシル基の炭素数の合計は表1に示す通りである。

[0028] [比較試料1]

水銀温度計、窒素導入管、攪拌棒を備えた3000ml 4ツロフラスコ中にグリセリン920g(10モル)、ラウリン酸 2121g(10. 5モル)、水酸化ナトリウム 3. 0g(0. 075モル)を加え、窒素を2. 0ml/minで流し、攪拌しながら、230°Cで6時間反応した。反応終了後、反応液を80°Cまで冷却した後、85%磷酸水溶液 3. 0g(0. 025モル)を加え、沈殿物を減圧濾過により除去した。得られた反応液2500gを蒸留装置に入れ、減圧度1Paにて減圧蒸留を行った。蒸留温度が150°Cから180°Cまでの留分のグリセリンモノラウレート830gを得た。得られたグリセリンモノラウレートを後述の方法で分析したところ、平均アシル化率は33%、アシル基の炭素数の合計は12. 0

であった。

次に、上記で得られたグリセリンモノラウレート274g(1.0モル)と無水酢酸37g(0.36モル)を用い製造例1と同様に反応しグリセリンモノラウレート酢酸エステル(比較試料1)を得た。この比較試料1の平均アシル化率及びアシル基の炭素数の合計は表1に示す通りである。

[0029] [比較試料2]

精製ヤシ油638g(1.0モル)とグリセリン46g(0.5モル)を用い製造例3と同様に反応した。反応物の触媒を同様に中和濾過して除き、ヤシ油脂肪酸グリセリンエステル(比較試料2)を得た。この比較試料2の平均アシル化率及びアシル基の炭素数の合計は表1に示す通りである。

[0030] [比較試料3]

上記比較試料1に記載の方法で得られたグリセリンモノラウレート274g(1.0モル)と無水酢酸180g(1.76モル)を用い製造例1と同様に反応しグリセリンモノラウレート酢酸エステル(比較試料3)を得た。この比較試料3の平均アシル化率及びアシル基の炭素数の合計は表1に示す通りである。

[0031] [比較試料4]

ジアセチン[市販品(グリセリンジアセテート)]。この比較試料4の平均アシル化率及びアシル基の炭素数の合計は表1に示す通りである。

[比較試料5]

トリプチリン[市販品(グリセリントリプチレート)]。この比較試料5の平均アシル化率及びアシル基の炭素数の合計は表1に示す通りである。

[0032] [分析方法]

平均アシル化率およびアシル基の炭素数の合計

試料をメタノール-塩酸によりメチルエステル化し、ヘキサンにてメチルアシレートを抽出しGLC(島津製作所社製GC-14A、検出器:FID、パックドカラム:内径3m m×1m充填剤:Silicone OV-1)により炭素数ごとのアシル基の質量比を求める。アシル基の質量比よりアシル基のモル平均分子量:MW1を計算する。次にメタノール層に含まれる多価アルコールをTMS化した後、GLC(島津製作所社製GC-14

A、検出器:FID、パックドカラム:内径3mm×1m充填剤:Silicone

OV-17)により分析し同様に多価アルコールのモル平均分子量:MW2を計算する。次いで、基準油脂分析法に基づき試料の水酸基価:OHVを測定する。以下の式により平均アシル化率、アシル基の炭素数の合計を計算する。

$$\text{平均アシル化率} = \frac{(168300 - \text{OHV} \times \text{MW2})}{\{3 \times \text{OHV}(\text{MW1}-1) + 168300\}} \times 100$$

$$\text{アシル基の炭素数の合計} = 3 \times \text{平均アシル化率} \times (\text{MW1}-15) / 1400$$

[0033] 可塑剤1-3および比較試料1-5の分析結果を以下の表にまとめた。

[表1]

可塑剤の種類	平均アシル化率	アシル基の炭素数の合計
可塑剤1	55%	10.8
可塑剤2	84%	20.1
可塑剤3	70%	15.0
比較試料1	45%	12.7
比較試料2	70%	24.0
比較試料3	92%	15.5
比較試料4	67%	4.0
比較試料5	99%	11.9

[0034] [試験-1]引張試験

試験はJIS K-7113に基づいて行った。試験片はシートを打ち抜いて1号試験片を作成し用いた。作成した試験片は23°C、湿度50%RHの条件下に1日保存したものを試験に供した。試験機器としてはオリエンテック社製テンション万能試験機RTC-1310を用いた。つかみ具間距離は120mm、試験速度は200mm/分の条件とした。

[0035] [試験-2]透明性

成形したシートを広げ、光源にかざして観察し、透明性を評価した。表中、○は透明、△はやや白濁、×は白濁、である。

[0036] [試験-3]プリード性

成形したシートを10cm×10cmに切り取り、温度50°C、湿度50%の条件下に1週

間保存し、ブリードの量を観察した。表中、○はブリードなし、△はややブリードがみられる、×はブリードが多い、である。

[0037] [試験-4]溶剤抽出性

成形したシートをプレスして10cm×10cm×0.1mmに成形し、400mlのn-ヘプタンに浸漬し、25℃で1時間抽出した。抽出後、n-ヘプタンを300ml測りとり、ロータリーエバポレーターで濃縮し、蒸発皿に移し、105℃で2時間蒸発乾固させた。そのときの蒸発残留物の重さをはかり、n-ヘプタン300mlに対する蒸発残留物の含有量を求めた。このときの蒸発残留物の含有量が30ppmを超えるものを×、30ppm以下のものを○、とした。

[0038] [実施例1-5]

110℃、5時間の加熱乾燥処理を施したポリ乳酸樹脂(三井化学社製「レイシアH-440」)100質量部に対し、可塑剤1-3を下記の表に示した部数と、ステアリン酸アミド1.0質量部を添加し、ストランドダイを備えた2軸押出機にて190℃で押し出しストランドを切断してペレットを作成した。作成したペレットをTダイを備えた単軸押出機にて200℃で押し出し厚さ1mmのシートを成形した。成形したシートを用い試験1-4を行い評価した。結果を表2にまとめた。

[0039] [比較例1-7]

上記ポリ乳酸樹脂に対し、可塑剤を用いないものと比較試料1-5を用いたものを実施例1-5と同様に評価した。結果を表2にまとめた。

評価結果を表2に示す。

[表2]

	添加試料	添 加 部 数 (質量部)	引張最大点応力 (M P a)	引張弾性率 (M P a)	透明性	ブリード 性	溶剤抽出性 (p p m)
実施例 1	可塑剤 1	2 0	1 4. 5	1 5. 9	○	○	○
実施例 2	可塑剤 2	2 0	1 5. 8	1 6. 2	○	○	○
実施例 3	可塑剤 3	2 0	2 1. 5	1 8. 8	○	○	○
実施例 4	可塑剤 1	1 0	2 8. 8	2 3. 5	○	○	○
実施例 5	可塑剤 2	4 5	8. 0	1 0. 3	○	△	○
比較例 1	なし	0	8 1. 4	2 1 6 0	○	○	○
比較例 2	比較試料 1	2 0	3 8. 8	5 0. 5	△	△	○
比較例 3	比較試料 2	2 0	3 9. 5	4 9. 9	△	×	×
比較例 4	比較試料 3	2 0	2 8. 6	2 5. 8	○	△	×
比較例 5	比較試料 4	2 0	3 3. 5	3 9. 9	○	△	×
比較例 6	比較試料 5	2 0	1 8. 6	1 5. 8	△	△	×
比較例 7	可塑剤 3	1 2 0	8. 8	9. 5	△	×	×

産業上の利用の可能性

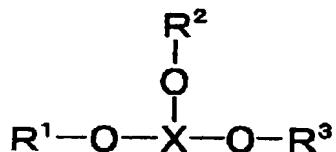
[0040] 本発明の樹脂組成物を加工した、シート、フィルム、成型品は、食品、医薬品、化粧品、肥料、電化製品、紙製品及びそれらの廃棄物等の各種用途への使用が可能であるが、ヘキサン、ヘプタン、流動パラフィンなどパラフィン系溶剤に対する耐溶剤性が良好であることから、油性食品に接する包装材料に用いた場合、食品に対する可塑剤の移行が少なく好ましい。従って、野菜類、果実類、魚介類、肉類、穀物類、乾物類、パン類、乳製品類、麺類、菓子類、山菜類、調味料類等の食品類、及びそれらの廃棄物等の包装材等として用いて適切である。

請求の範囲

[1] 脂肪族ポリエステル100質量部に対し、可塑剤として下記式(1)で表される化合物(A)を1.0質量部-100質量部含むことを特徴とする脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

[化1]

式 (1)



式中、Xは3価の多価アルコール骨格であり、R¹、R²、R³は炭素数2-18のアシル基または水素原子より選択され、R¹、R²、R³の炭素数の合計が10以上22以下であり、平均アシル化率が50-90%のエステル。

[2] 式(1)のR¹、R²、R³が炭素数8-18のアシル基を1つ以上含むことを特徴とする請求項1に記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

[3] 脂肪族ポリエステル樹脂が乳酸系ポリエステルであることを特徴とする請求項1又は2に記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

[4] 請求項1-3のいずれかに記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物を成形してなるシート、フィルム又は成型品。

要 約 書

柔軟で透明性が高くプリードアウトが少なく、パラフィン系溶剤に対する耐抽出性の高い可塑剤を含む熱可塑性樹脂組成物、特に脂肪族ポリエステル樹脂組成物及びこれを成形してなるシート、フィルム又は成型品を提供する。

脂肪族ポリエステル100質量部に対し、可塑剤として、3価の多価アルコールと炭素数2-18のカルボン酸由来のアシル基とのエステルであって、平均アシル化率が50-90%の特定エステル化合物を1.0質量部-100質量部含むことを特徴とする脂肪族ポリエステル樹脂組成物である。

特許協力条約

発信人 日本国特許庁（国際調査機関）

代理人 坂口 信昭 様 あて名 〒160-0023 日本国東京都新宿区西新宿7丁目10番11号	PCT 国際調査報告及び国際調査機関の見解書 又は国際調査報告を作成しない旨の決定 の送付の通知書 (法施行規則第41条) [PCT規則44.1]						
発送日 (日.月.年) 28. 03. 2006							
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="padding: 5px;"> 出願人又は代理人 の書類記号 RV-9-PCT </td> <td style="padding: 5px;"> 今後の手続きについては、下記1及び4を参照。 </td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;"> 国際出願番号 PCT/JP2006/303973 </td> <td style="padding: 5px;"> 国際出願日 (日.月.年) 02. 03. 2006 </td> </tr> <tr> <td colspan="2" style="padding: 5px;"> 出願人（氏名又は名称） 理研ビタミン株式会社 </td> </tr> </table>		出願人又は代理人 の書類記号 RV-9-PCT	今後の手続きについては、下記1及び4を参照。	国際出願番号 PCT/JP2006/303973	国際出願日 (日.月.年) 02. 03. 2006	出願人（氏名又は名称） 理研ビタミン株式会社	
出願人又は代理人 の書類記号 RV-9-PCT	今後の手続きについては、下記1及び4を参照。						
国際出願番号 PCT/JP2006/303973	国際出願日 (日.月.年) 02. 03. 2006						
出願人（氏名又は名称） 理研ビタミン株式会社							
<p>1. <input checked="" type="checkbox"/> 国際調査報告及び国際調査機関の見解書が作成されたこと、及びこの送付書とともに送付することを、出願人に通知する。</p> <p>PCT19条の規定に基づく補正書及び説明書の提出 出願人は、国際出願の請求の範囲を補正することができる（PCT規則46参照）。 いつ 補正書の提出期間は、通常国際調査報告の送付の日から2月である。 どこへ 直接次の場所へ The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: +41 22 338 82 70 詳細な手続については、添付用紙の備考を参照すること。</p> <p>2. <input type="checkbox"/> 国際調査報告が作成されないこと、及び法第8条第2項（PCT17条(2)(a)）の規定による国際調査報告を作成しない旨の決定及び国際調査機関の見解書をこの送付書とともに送付することを、出願人に通知する。</p> <p>3. <input type="checkbox"/> 法施行規則第44条（PCT規則40.2）に規定する追加手数料の納付に対する異議の申立てに関して、出願人に下記の点を通知する。</p> <ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> 異議の申立てと当該異議についての決定を、その異議の申し立てと当該異議についての決定の両方を指定官庁へ送付することを求める出願人の請求とともに、国際事務局へ送付した。 <input type="checkbox"/> 当該異議についての決定は、まだ行われていない。決定されしだい出願人に通知する。 <p>4. 今後の手続： 出願人は次の点に注意すること。 優先日から18月経過後、国際出願は国際事務局によりすみやかに国際公開される。出願人が公開の延期を望むときは、国際出願又は優先権の主張の取下げの通知がPCT規則90の2.1及び90の2.3にそれぞれ規定されているように、国際公開の事務的な準備が完了する前に国際事務局に到達しなければならない。 いくつかの指定官庁については、出願人が国内段階の開始を優先日から30月まで（官庁によってはさらに遅くまで）延期することを望むときは、優先日から19月以内に、国際予備審査の請求書が提出されなければならない。そうでなければ、出願人はそれらの指定官庁に対して優先日から20月以内に、国内段階の開始のための所定の手続を取らなければならない。 その他の指定官庁については、19月以内に国際予備審査の請求書が提出されない場合にも、30月の（あるいはさらに遅い）期限が適用される。 様式PCT/IB/301の付属書類を参照。個々の指定官庁で適用される期限の詳細については、PCT出願人の手引、第II巻、国内段階およびWIPOインターネットサイトを参照。</p>							

名称及びあて名 日本国特許庁（ISA/JP） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員 特許庁長官 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 9268
--	---	----------

注 意

1. 国際調査報告の発送日から起算する条約第19条（1）及び規則46.1に従う国際事務局への補正期間に注意してください。
2. 条約22条（2）に規定する期間に注意してください。
3. 文献の写しの請求について

国際調査報告に記載した文献の複写

特許庁にこれらの引用文献の写しを請求することができますが、独立行政法人工業所有権情報・研修館（特許庁庁舎2階）で公報類の閲覧・複写および公報以外の文献複写等の取り扱いをしています。

[担当及び照会先]

〒100-0013 東京都千代田区霞が関3丁目4番3号（特許庁庁舎2階）
独立行政法人工業所有権情報・研修館
【公 報 類】 閲覧部 TEL 03-3581-1101 内線3811～2
【公報以外】 資料部 TEL 03-3581-1101 内線3831～3

また、（財）日本特許情報機構でも取り扱いをしています。

これらの引用文献の複写を請求する場合は下記の点に注意してください。

[申込方法]

- (1) 特許（実用新案・意匠）公報については、下記の点を明記してください。
 - 特許・実用新案及び意匠の種類
 - 出願公告又は出願公開の年次及び番号（又は特許番号、登録番号）
 - 必要部数
- (2) 公報以外の文献の場合は、下記の点に注意してください。
 - 国際調査報告の写しを添付してください（返却します）。

[申込み及び照会先]

〒135-0016 東京都江東区東陽4-1-7 佐藤ビル
財団法人 日本特許情報機構 情報処理部業務課
TEL 03-3508-2313

注意 特許庁に対して文献の写しの請求をすることができる期間は、国際出願日から7年です。

様式PCT/ISA/220の備考

この備考は、PCT19条の規定に基づく補正書の提出に関する基本的な指示を与えるためのものである。この備考は特許協力条約並びにこの条約に基づく規則及び実施細則の規定に基づいている。この備考とそれらの規定とが相違する場合には、後者が適用される。詳細な情報については、WIPOの出版物であるPCT出願人の手引も参照すること。

PCT19条の規定に基づく補正書の提出に関する指示

出願人は、国際調査報告及び国際調査機関の見解書を受領した後、国際出願の請求の範囲を補正する機会が一回ある。しかし、国際出願のすべての部分（請求の範囲、明細書及び図面）が、国際予備審査の手続においても補正できるもので、例えば出願人が仮保護のために補正書を公開することを希望する場合又は国際公開前に請求の範囲を補正する別の理由がある場合を除き、通常PCT19条の規定に基づく補正書を提出する必要はないことを強調しておく。さらに、仮保護は一部の国のみで与えられるだけであることも強調しておく（PCT出願人の手引、附録B1及びB2参照）。

補正の対象となるもの

PCT19条の規定により請求の範囲のみ補正することができる。

国際段階においてPCT34条の規定に基づく国際予備審査の手続きにおいて請求の範囲を（更に）補正することができる。

明細書及び図面は、PCT34条の規定に基づく国際予備審査の手続においてのみ補正することができる。

国内段階に移行する際、PCT28条（又はPCT41条）の規定により、国際出願のすべての部分を補正することができる。

いつ

国際調査報告の送付の日から2月又は優先日から16月の内どちらか遅く満了するほうの期間内。しかし、その期間の満了後であっても国際公開の技術的な準備の完了前に国際事務局が補正を受領した場合には、その補正書は、期間内に受理されたものとみなすことを強調しておく（PCT規則46.1）。

補正書を提出すべきところ

補正書は、国際事務局のみに提出でき、受理官庁又は国際調査機関には提出してはいけない（PCT規則46.2）。国際予備審査の請求書を提出した／する場合については、以下を参照すること。

どのように

1以上の請求の範囲の削除、1以上の新たな請求の範囲の追加、又は1以上の請求の範囲の記載の補正による。

差替え用紙は、補正の結果、出願当初の用紙と相違する請求の範囲の各用紙毎に提出する。

差替え用紙に記載されているすべての請求の範囲には、アラビア数字を付さなければならない。請求の範囲を削除する場合、その他の請求の範囲の番号を付け直す必要はない。請求の範囲の番号を付け直す場合には、連続番号で付け直さなければならない（PCT実施細則第205号(b)）。

補正是国際公開の言語で行う。

補正書にどのような書類を添付しなければならないか

書簡（PCT実施細則第205号(b)）

補正書には書簡を添付しなければならない。

書簡は国際出願及び補正された請求の範囲とともに公開されることはない。これを「PCT19条(1)に規定する説明書」と混同してはならない（「PCT19条(1)に規定する説明書」については、以下を参照）。

書簡は、英語又は仏語を選択しなければならない。ただし、国際出願の言語が英語の場合、書簡は英語で、仏語の場合、書簡は仏語で記載しなければならない。

書簡には、出願時の請求の範囲と補正された請求の範囲との相違について表示しなければならない。特に、国際出願に記載した各請求の範囲との関連で次の表示（2以上の請求の範囲についての同一の表示する場合は、まとめることができる。）をしなければならない。

- (i) この請求の範囲は変更しない。
- (ii) この請求の範囲は削除する。
- (iii) この請求の範囲は追加である。
- (iv) この請求の範囲は出願時の1以上の請求の範囲と差し替える。
- (v) この請求の範囲は出願時の請求の範囲の分割の結果である。

様式PCT/ISA/220の備考（続き）

次に、添付する書簡中での、補正についての説明の例を示す。

1. [請求の範囲の一部の補正によって請求の範囲の項数が48から51になった場合] :
“請求の範囲1-29、31、32、34、35、37-48項は、同じ番号のもとに補正された請求の範囲と置き換えられた。請求の範囲30、33及び36項は変更なし。新たに請求の範囲49-51項が追加された。”
2. [請求の範囲の全部の補正によって請求の範囲の項数が15から11になった場合] :
“請求の範囲1-15項は、補正された請求の範囲1-11項に置き換えられた。”
3. [原請求の範囲の項数が14で、補正が一部の請求の範囲の削除と新たな請求の範囲の追加を含む場合] :
“請求の範囲1-6及び14項は変更なし。請求の範囲7-13は削除。新たに請求の範囲15、16及び17項を追加。”又は
“請求の範囲7-13は削除。新たに請求の範囲15、16及び17項を追加。その他の全ての請求の範囲は変更なし。”
4. [各種の補正がある場合] :
“請求の範囲1-10項は変更なし。請求の範囲11-13、18及び19項は削除。請求の範囲14、15及び16項は補正された請求の範囲14項に置き換えられた。請求の範囲17項は補正された請求の範囲15、16及び17項に分割された。新たに請求の範囲20及び21項が追加された。”

“PCT19条(1)の規定に基づく説明書”（PCT規則46.4）

補正書には、補正並びにその補正が明細書及び図面に与える影響についての説明書を提出することができる（明細書及び図面はPCT19条(1)の規定に基づいては補正できない）。

説明書は、国際出願及び補正された請求の範囲とともに公開される。

説明書は、国際公開の言語で作成しなければならない。

説明書は、簡潔でなければならず、英語の場合又は英語に翻訳した場合に500語を越えてはならない。

説明書は、出願時の請求の範囲と補正された請求の範囲との相違を示す書簡と混同してはならない。説明書を、その書簡に代えることはできない。説明書は別紙で提出しなければならず、見出しを付すものとし、その見出しへ“PCT19条(1)の規定に基づく説明書”の語句を用いることが望ましい。

説明書には、国際調査報告又は国際調査報告に列記された文献との関連性に関して、これらを誹謗する意見を記載してはならない。国際調査報告に列記された特定の請求の範囲に関する文献についての言及は、当該請求の範囲の補正に関するのみ行うことができる。

国際予備審査の請求書が提出されている場合

PCT19条の規定に基づく補正書及び添付する説明書の提出の時に国際予備審査の請求書が既に提出されている場合には、出願人は、補正書（及び説明書）を国際事務局に提出すると同時にその写し及び必要な場合、その翻訳文を国際予備審査機関にも提出することが望ましい（PCT規則55.3(a)、62.2の第1文を参照）。詳細は国際予備審査請求書（PCT/IPEA/401）の注意書参照。

国際予備審査の請求がされた場合は、見解書を作成した国際調査機関が国際予備審査機関としては行動しないという特定の場合を除いて、国際調査機関の見解書は国際予備審査機関の見解書とみなされる。この場合、様式PCT/ISA/220の送付日から3月又は優先日から22月のうちいずれか遅く満了する期限が経過するまでに、出願人は国際予備審査機関に、適当な場合は補正書とともに、答弁書を提出することができる（PCT規則43の2.1(c)）。

国内段階に移行するための国際出願の翻訳について

国内段階に移行する際、PCT19条の規定に基づいて補正された請求の範囲の翻訳を出願時の請求の範囲の翻訳の代わりに又は追加して、指定官庁／選択官庁に提出しなければならないこともあるので、出願人は注意されたい。

指定官庁／選択官庁の詳細な要求については、PCT出願人の手引きの第II巻を参照。

特許協力条約

発信人 日本国特許庁（国際調査機関）

代理人

坂口 信昭

様

あて名

〒160-0023

日本国東京都新宿区西新宿7丁目10番11号

PCT

国際調査機関の見解書

（法施行規則第40条の2）

〔PCT規則43の2.1〕

発送日

（日、月、年）

28. 03. 2006

出願人又は代理人

の書類記号 RV-9-PCT

今後の手続きについては、下記2を参照すること。

国際出願番号

PCT/JP2006/303973

国際出願日

（日、月、年） 02. 03. 2006

優先日

（日、月、年） 16. 03. 2005

国際特許分類 (IPC) Int.Cl. C08L67/00(2006.01), C08K5/103(2006.01), C08L101/16(2006.01)

出願人（氏名又は名称）

理研ビタミン株式会社

1. この見解書は次の内容を含む。

- 第I欄 見解の基礎
- 第II欄 優先権
- 第III欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解の不作成
- 第IV欄 発明の單一性の欠如
- 第V欄 PCT規則43の2.1(a)(i)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- 第VI欄 ある種の引用文献
- 第VII欄 国際出願の不備
- 第VIII欄 国際出願に対する意見

2. 今後の手続き

国際予備審査の請求がされた場合は、出願人がこの国際調査機関とは異なる国際予備審査機関を選択し、かつ、その国際予備審査機関がPCT規則66.1の2(b)の規定に基づいて国際調査機関の見解書を国際予備審査機関の見解書とみなさない旨を国際事務局に通知していた場合を除いて、この見解書は国際予備審査機関の最初の見解書とみなされる。

この見解書が上記のように国際予備審査機関の見解書とみなされる場合、様式PCT/ISA/220を送付した日から3月又は優先日から22月のうちいずれか遅く満了する期限が経過するまでに、出願人は国際予備審査機関に、適当な場合は補正書とともに、答弁書を提出することができる。

さらなる選択肢は、様式PCT/ISA/220を参照すること。

3. さらなる詳細は、様式PCT/ISA/220の備考を参照すること。

見解書を作成した日

17. 03. 2006

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

森川 聰

4 J 9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

第I欄 見解の基礎

1. 言語に関し、この見解書は以下のものに基づき作成した。

出願時の言語による国際出願
 出願時の言語から国際調査のための言語である _____ 語に翻訳された、この国際出願の翻訳文
(PCT規則12.3(a)及び23.1(b))

2. この国際出願で開示されかつ請求の範囲に係る発明に不可欠なヌクレオチド又はアミノ酸配列に関して、
以下に基づき見解書を作成した。

a. タイプ 配列表
 配列表に関連するテーブル

b. フォーマット 紙形式
 電子形式

c. 提出時期 出願時の国際出願に含まれていたもの
 この国際出願と共に電子形式により提出されたもの
 出願後に、調査のために、この国際調査機関に提出されたもの

3. さらに、配列表又は配列表に関連するテーブルを提出した場合に、出願後に提出した配列若しくは追加して提出した配列が出願時に提出した配列と同一である旨、又は、出願時の開示を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

4. 補足意見：

第V欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についてのPCT規則43の2.1(a)(i)に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲 1 - 4	有
	請求の範囲 _____	無
進歩性 (I S)	請求の範囲 1 - 4	有
	請求の範囲 _____	無
産業上の利用可能性 (I A)	請求の範囲 1 - 4	有
	請求の範囲 _____	無

2. 文献及び説明

文献1 : JP 2004-238579 A (理研ビタミン株式会社) 2004. 08. 26

文献2 : EP 1270659 A1 (RIKEN VITAMIN CO., LTD.) 2003. 01. 02 Pri. (JP2001-184795) (JP2002-109231)

文献3 : JP 2002-60606 A (三井化学株式会社) 2002. 02. 26

請求の範囲 1 - 3

請求の範囲 1 - 3 に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献 1 - 3 に対して進歩性を有する。

文献 1 - 3 には、脂肪族ポリエステル樹脂組成物が、3価のアルコールと炭素数 2 - 18 のカルボン酸から誘導される平均アシル化率が 50 - 90 % のエステルを含むものであることが記載されておらず、一方、本願発明はそれにより、パラフィン系溶剤に対する耐溶剤性が高いものであるという有利な効果を発揮する。

請求の範囲 4

請求の範囲 4 に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献 1 - 3 に対して進歩性を有する。

文献 1 - 3 には、シート、フィルム又は成型品が、上記脂肪族ポリエステル樹脂組成物を成形してなるものであることが記載されておらず、一方、本願発明はそれにより、パラフィン系溶剤に対する耐溶剤性が高いものであるという有利な効果を発揮する。

特許協力条約

PCT

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
〔PCT18条、PCT規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 RV-9-PCT	今後の手続きについては、様式PCT/ISA/220 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP2006/303973	国際出願日 (日.月.年) 02.03.2006	優先日 (日.月.年) 16.03.2005
出願人（氏名又は名称） 理研ビタミン株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条（PCT18条）の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語に関し、この国際調査は以下のものに基づき行った。

出願時の言語による国際出願
 出願時の言語から国際調査のための言語である _____ 語に翻訳された、
この国際出願の翻訳文（PCT規則12.3(a)及び23.1(b))

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでいる（第I欄参照）。

2. 請求の範囲の一部の調査ができない（第II欄参照）。

3. 発明の単一性が欠如している（第III欄参照）。

4. 発明の名称は 出願人が提出したものを承認する。

次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は

出願人が提出したものを承認する。

第IV欄に示されているように、法施行規則第47条（PCT規則38.2(b))の規定により
国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1ヶ月以内にこ
の国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 図面に関して

a. 要約書とともに公表される図は、

第 _____ 図とする。 出願人が示したとおりである。

出願人は図を示さなかったので、国際調査機関が選択した。

本図は発明の特徴を一層よく表しているので、国際調査機関が選択した。

b. 要約とともに公表される図はない。

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08L67/00(2006.01), C08K5/103(2006.01), C08L101/16(2006.01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08L67/00-04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2004-238579 A (理研ビタミン株式会社) 2004.08.26、【請求項1】-【請求項4】、段落【0013】(ファミリーなし)	1-4
A	E P 1270659 A1 (RIKEN VITAMIN CO., LTD.) 2003.01.02、請求項1、請求項2、請求項6、請求項8、請求項9 & J P 2002-80703 A、【請求項1】-【請求項4】 & U S 2003/83440 A1	1-4

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17.03.2006

国際調査報告の発送日

28.03.2006

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

森川 聰

4J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2 0 0 2 - 6 0 6 0 6 A (三井化学株式会社) 2 0 0 2 . 0 2 . 2 6 、【請求項 1】(ファミリーなし)	1 - 4